

CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)

Applicant(s): Toshimichi MAKII et al.

Docket No.

2003JP323

Serial No.

10/575,338

Filing Date

April 10, 2006

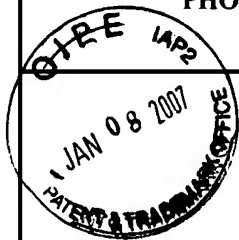
Examiner

To Be Assigned

Group Art Unit


1752

Invention: **THICK FILM OR ULTRATHICK FILM RESPONSIVE CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE
PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION**

I hereby certify that this JP 62-124556 A - 10 Pages*(Identify type of correspondence)*

is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The

Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on

January 5, 2007*(Date)*MARIA T. SANCHEZ*(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)*
*(Signature of Person Mailing Correspondence)***Note: Each paper must have its own certificate of mailing.**

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-124556

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)6月5日

G 03 C 1/72
G 03 F 7/023 1 1
1 0 27267-2H
7124-2H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全10頁)

⑮ 発明の名称 感光性組成物及び感光性平版印刷版材料

⑯ 特 願 昭60-263846

⑰ 出 願 昭60(1985)11月26日

⑱ 発 明 者 中 井 英 之 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 後 藤 聖 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 佐 々 信 正 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 富 安 寛 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
 研究所内
 ⑲ 出 願 人 小西六写真工業株式会 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
 社
 ⑲ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 坂口 信昭 外1名
 最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

感光性組成物及び感光性平版印刷版材料

2 特許請求の範囲

(1)(a)活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、(b)酸により分解し得る結合を少なくとも1個有する化合物、及び(c)少なくとも3種類の異なるフェノール類を含むノボラック樹脂を含有する感光性樹脂組成物。

(2)支持体上に(a)活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、(b)酸により分解し得る結合を少なくとも1個有する化合物、及び(c)少なくとも3種類の異なるフェノール類を含むノボラック樹脂を主成分とする感光層を設けてなる感光性平版印刷版材料。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、感光性組成物及び該組成物を感光層に含む感光性平版印刷版材料に関するものであり、更に詳しくは感光度が高く、現像許容性、耐処理

薬品性に優れた新規な感光性組成物及びその感光性平版印刷版材料に関するものである。

(従来の技術)

活性光線の照射により酸を生成し、生成した酸により第2の反応、すなわち酸分解反応を生ぜしめ、それにより露光部が現像液に可溶化するという原理を利用した感光性組成物には従来種々のものが知られている。

このような例として、例えば特開昭48-89003号、同51-120714号、同53-13342号、同55-12995号、同55-126236号、同56-17345号、同60-37549号、及び同60-121446号各公報に記載されているものを挙げることができる。これらはいずれも高い感光度を示す。

上記の文献においては、これらの感光性組成物は、アルカリ可溶性樹脂などと混合して用いることが好ましいという記載があり、クレゾールホルムアルデヒドノボラック樹脂が実施例で用いられている。

(発明が解決しようとする課題点)

ところが1種類のフェノール類とホルムアルデヒドからなるノボラック樹脂、例えばフェノール-ホルムアルデヒドノボラック樹脂やα-クレゾールホルムアルデヒドノボラック樹脂を上記感光性組成物中に用いた場合、耐処理薬品性が悪くなり、また現像時に現像許容性も狭くなるという欠点を有することが判った。

そこで本発明の目的は高い感光度を有し、かつ現像時の現像許容性の広い改良された感光性組成物を提供することにある。

又、本発明の他の目的は、高い感光度を有しながら、かつ耐処理薬品性の改良された感光性組成物を提供することにある。

更に本発明の他の目的は上記の感光性組成物を用いた平版印刷版材料を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は、上記目的を達成すべく鋭意研究を続けた結果、(a)活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、(b)酸により分解し得る結合を少なくとも1個有する化合物、及び(c)少なくと

ノールエーテル基を含有する化合物、特開昭55-126236号公報に記載のN-アシルイミノ炭酸塩基を有する化合物、あるいは特開昭56-17345号公報に記載の主鎖にオルトカルボン酸エステル基を有するポリマーなどを挙げることができる。

また $\geq \text{Si}-\text{O}-\text{C} \leq$ 結合を有する具体的化合物には、例えば特開昭60-37549号、同60-52845号あるいは同60-121446号公報に記載の化合物などを挙げることができる。

またエステル基を有する具体的化合物には、例えば特開昭60-3625号あるいは同60-10247号公報に記載の化合物などを挙げることができる。

これらの酸により分解し得る結合を有する化合物の中では $\geq \text{Si}-\text{O}-\text{C} \leq$ 結合を有する化合物が好ましい。中でも、特開昭60-121446号公報に記載の $\geq \text{Si}-\text{O}-\text{C} \leq$ 結合を少なくとも1個有し、なおかつ親水性基を少なくとも1個有する化合物が、特に好ましい。

これらの酸により分解し得る化合物は、1種類のみを単独で用いてもよいし、2種以上を混合し

も3種類の異なるフェノール類を含むノボラック樹脂を含有する感光性組成物を用いることで前記目的が達成されることを見い出すと共に上記感光性組成物を感光層に主成分として含有する感光性平版印刷版材料により前記目的が達成されることを見い出した。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において、酸により分解し得る結合を有する化合物としては、たとえば $\geq \text{C}-\text{O}-\text{C} \leq$ 結合や $\geq \text{Si}-\text{O}-\text{C} \leq$ 結合を有する化合物あるいは $\geq \text{C}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}-$ 結合や $\geq \text{Si}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}-$ 結合を有する化合物などが挙げられる。

$\geq \text{C}-\text{O}-\text{C} \leq$ 結合を有する具体的化合物には例えばアセタール又はケタール基を有する化合物、特開昭51-120714号公報に記載のオルトカルボン酸エステル基及び/又はカルボン酸アミドアセタール基を有する化合物、特開昭53-133429号公報に記載の主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマー、特開昭55-12995号公報に記載のエ

て用いてもよい。

これらの酸により分解し得る化合物の含有量は感光性レジスト形成組成物の全固形分に対し5~70重量%が好ましく、特に好ましくは10~50重量%である。

本発明における感光性樹脂組成物には、少なくとも3種類の異なるフェノール類を含むノボラック樹脂を含有することが必要である。

本発明のノボラック樹脂は、フェノール類として1種類のフェノール類のみを含むノボラック樹脂を3種以上の(各々のノボラック樹脂のフェノール成分は互いに異なる)混合物あるいはフェノール類として2種類のフェノール類を含む共重合ノボラック樹脂の少なくとも1種と1種類のフェノール類を含むノボラック樹脂の少なくとも1種との混合物(これらの樹脂の混合物中には少なくとも3種類のフェノール成分を含む)、あるいはフェノール類として2種類のフェノール類を含む共重合ノボラック樹脂の2種以上の混合物、あるいはフェノール類として少なくとも3種類のフェ

ノール類を含む共重合ノボラック樹脂などを使用することができるが、好ましくはフェノール類として少なくとも3種類のフェノール類を含む共重合ノボラック樹脂、すなわち少なくとも3種類の異なるフェノール類と活性カルボニル化合物の共重合体を用いることである。

これらのフェノール類は、芳香族性の環に結合する水素原子の少なくとも1つが水酸基で置換された化合物すべてを含み、具体的には例えばフェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、3,5-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、カルバクロール、チモール、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノ、ピロガロール、フロログルシン、アルキル基(炭素数1~8個)置換フェノール等が挙げられる。

活性カルボニル化合物には、例えばアルデヒド、ケトンなどが含まれ、具体的には例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、アクロレイン、フルフラール、アセトンなどが挙げられる。

これらのフェノール類と活性カルボニル化合物とから得られるノボラック樹脂の中で、好ましいものはフェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール及び*p*-クレゾールから選ばれる3種とホルムアルデヒドとを共重合して得られる樹脂である。例えば、フェノール・*o*-クレゾール・*m*-クレゾール・ホルムアルデヒド共重合体樹脂、フェノール・*o*-クレゾール・*p*-クレゾール・ホルムアルデヒド共重合体樹脂、フェノール・*m*-クレゾール・*p*-クレゾール・ホルムアルデヒド共重合体樹脂、などが挙げられる。

この中で、最も好ましいノボラック樹脂はフェノール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール及びホルムアルデヒドから成るフェノール・*m*-クレゾール・*p*-クレゾール・ホルムアルデヒドノボラック樹脂である。また好ましくはフェノールのモル比率が該合成時の仕込みモル比率で2%~60%の領域であり、更に好ましくは5%~40%の領域である。

前述したこれらのノボラック樹脂は単独で用い

てもよいし、又2種以上を混合して用いてもよい。

前記ノボラック樹脂の分子量(ポリスチレン標準)は、好ましくは数平均分子量 M_n が $3.00 \times 10^3 \sim 7.50 \times 10^3$ 、重量平均分子量 M_w が $1.00 \times 10^3 \sim 3.00 \times 10^4$ 、より好ましくは M_n が $5.00 \times 10^3 \sim 4.00 \times 10^3$ 、 M_w が $3.00 \times 10^3 \sim 2.00 \times 10^4$ である。

該樹脂の分子量の測定は、GPC(ゲルパーミネーションクロマトグラフィー法)によって行う。数平均分子量 M_n 及び重量平均分子量 M_w の算出は、拓植盛男、宮林達也、田中誠之著"日本化学会誌"800頁~805頁(1972年)に記載の方法により、オリゴマー領域のピークを均す(ピークの山と谷の中心を結ぶ)方法にて行うものとする。

また前記ノボラック樹脂において、その合成に用いられた2種類の異なるフェノール類の量比を確定する方法としては、熱分解ガスクロマトグラフィー(Pyrolysis-gaschromatoraphy, PGC)を用いる。熱分解ガスクロマトグラフィーについては、その原理、装置及び実験条件が、例えば、日本化

学会編、拓植 新著新実験化学講座 第19巻 高分子化学〔1〕474頁~485頁(丸善1978年発行)等に記載されており、熱分解ガスクロマトグラフィーによるノボラック樹脂の定性分析法は、拓植盛男、田中隆、田中誠之著"分析化学"第18巻47頁~52頁(1969年)に記載された方法に準じるものとする。

またこれらのノボラック樹脂の感光性組成物中に含まれる含有量は30~95重量%が好ましく、より好ましくは50~90重量%である。

本発明における感光性組成物中には、さらに活性光線の照射により酸を生成する化合物を含むことが必要である。このような化合物としては、多くの公知化合物及び混合物、例えばジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩及びヨードニウムの BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- などの塩、有機ハロゲン化合物、オルトキノンジアジドスルホニルクロリド、及び有機金属/有機ハロゲン化合物も活性光線の照射の際に酸を形成又は分離する活性光線感受性成分として

使用することができる。

原理的には遊離基形成性感光開始剤として知られるすべての有機ハロゲン化合物をハロゲン水素酸を形成し得る感光性化合物として使用することができる。そのような化合物の例は米国特許3,515,552号、同3,536,489号、同3,779,778号及び西ドイツ国特許公開公報第2,243,621号に記載されている。

又、例えば西ドイツ国特許公開公報第2,610,842号、特開昭54-74728号、同55-77742号、同57-18323号、同60-3626号公報に記載の光分解により酸を発生させる化合物も使用することができる。

また、更に特開昭50-36209号公報に記載されている α -ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンイドも使用することができる。

また、本発明において適当な染料と組合せて前記のトリハロメチル基を有する化合物に加えて、さらに α -ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンイドあるいは特開昭55-6244号、同59-218442号公報などに記載の α -ナフトキノンジアジ

リン、2,6-ジクロロ-4-ニトロアニリン、 p -ニトロフェノール、9-アントラアルデヒド、ベンゾフェノン、ジベンザルアセトン、 p,p' -ジメチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、1,4-ナフトキノン、アントラキノン、1,2-ベンズアントラキノン、アンスロン、1,9-ベンズアンスロン、3-メチル-1,3-ジアザ-1,9-ベンズアンスロン等が挙げられる。その他アクリジン色素、メロシアン色素、スチリル色素等が挙げられ、さらに、この場合必要に応じてアミン系化合物を加えることもできる。

前記の染料の具体例としては、例えばビクトリアブルー-BOH(保土谷化学社製)、オイルブルー#603(オリエント化学社製)、パテントブルー(住友三国化学社製)、クリスタルバイオレット、ブリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルグリーン、エリスロシンB、ベシックフクシン、マラカイトグリーン、オイルレッド、 α -クレゾールパープル、ローダミンB、オーラミン、4- p -ジエチルアミノフェニ

ル系化合物を併用すると露光の際、未露光部と露光部の間に経時安定性のよい明瞭な可視的コントラストが得られる。

これらの活性光線の照射により酸を発生し得る化合物の含有量は、その化学的性質及び感光性樹脂層の組成あるいは物性に依って広範囲に変えることができるが、感光性樹脂層の固形分の全重量に対して約0.1~約10重量%の範囲が適当であり、好ましくは0.2~5重量%の範囲である。

本発明の感光性組成物には、以上に説明した各素材のほか、必要に応じて更に染料、顔料、可塑剤などを添加することができ、又更に、使用目的に応じて必要であるならば、いわゆる増感剤(前記酸を発生し得る化合物の酸発生効率を増大させる化合物)などを添加することもできる。

このような添加化合物としては、例えばナフタリン、アントラセン、フェナントレン、クリセン、ピレン、ペリレン、 p -ジニトロベンゼン、 p -ニトロジフェニル、 p -ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、ピクラミド、2-クロロ-4-ニトロアニ

ルイミノナフトキノン、シアノ- p -ジエチルアミノフェニルアセトアニリド、等に代表されるトリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、オキサジン系、キサントゲン系、イミノナフトキノン系、アゾメチン系又はアントラキノン系の色素が挙げられる。また可塑剤としては各種低分子化合物類、例えばフタル酸エステル類、トリフェニルホスフェート類、マレイン酸エステル類、塗布性向上剤としては界面活性剤、例えばフッ素系界面活性剤、エチルセルロースポリアルキレンエーテル等に代表されるノニオン活性剤等を挙げることができる。

更に、感脂性を向上するために、親油性の置換フェノールホルムアルデヒド樹脂及び置換フェノールホルムアルデヒド樹脂と α -キノンジアジドのスルホン酸クロライドを縮合させて得られる感光性樹脂を添加することができる。これらの感脂化剤を感光性組成物の0.1~5重量%含まれることが好ましい。

本発明の感光性組成物を、上記各成分を溶解する溶媒に溶解させ、これを支持体表面に塗布乾燥

させることにより例えば感光性平版印刷版材料、又はフォトレジスト(例えば樹脂凸版材料、プリント配線基板等用)を形成することができる。

本発明は感光性組成物自体にも特徴を有するが、同時にその感光性組成物を用いて得られる平版印刷版材料にも特徴を有する。

以下本発明の感光性組成物を用いて平版印刷版材料を得る場合について説明する。

使用し得る溶媒としては、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサノン、トリクロロエチレン、メチルエチルケトン等が挙げられる。これら溶媒は、単独であるいは2種以上混合して使用する。

塗布方法は、従来公知の方法、例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ロール塗布、ブレード塗布及びカーテン塗布等が可能である。塗布量は用途により異なる。

磨法等が挙げられる。アルミニウム材の組成等に応じて上述の各種方法を単独あるいは組み合わせで用いることができる。

電解エッチングは、リン酸、硫酸、塩酸、硝酸等の無機の酸を単独ないし2種以上混合した浴で行われる。

砂目立て処理の後、必要に応じてアルカリあるいは酸の水溶液によってデスマット処理を行い中和して水洗する。

陽極酸化処理は、電解液としては、硫酸、クロム酸、シュウ酸、リン酸、マロン酸等を1種または2種以上含む溶液を用い、アルミニウム板を陽極として電解して行われる。形成された陽極酸化皮膜量は $1 \sim 5.0 \text{ mg/dm}^2$ が適当であり、好ましくは $1.0 \sim 4.0 \text{ mg/dm}^2$ であり、特に好ましくは $2.5 \sim 4.0 \text{ mg/dm}^2$ である。陽極酸化皮膜量は、例えばアルミニウム板をリン酸クロム酸溶液(リン酸85%液:35ml、酸化クロム(VI):20gを1ℓの水に溶解して作製)に浸漬し、酸化皮膜を溶解し、板の皮膜溶解前後の重量変化測定等から求

るが、感光性平版印刷版材料については固形分として $0.5 \sim 5.0 \text{ g/g}$ が好ましい。

本発明の感光性組成物を用いた感光性平版印刷版材料において、支持体は、アルミニウム、亜鉛、銅、鋼等の金属板、及びクロム、亜鉛、銅、ニッケル、アルミニウム及び鉄等がめっき又は蒸着された金属板、紙、プラスチックフィルム及びガラス板、樹脂が塗布された紙、アルミニウム等の金属箔が張られた紙、親水化処理したプラスチックフィルム等が挙げられる。このうち好ましいのはアルミニウム板である。感光性平版印刷版材料の支持体としてアルミニウム板を使用する場合、砂目立て処理、陽極酸化処理及び必要に応じて封孔処理等の表面処理が施されていることが好ましい。これらの処理には公知の方法を適用することができる。

砂目立て処理の方法としては、例えば機械的方法、電解によりエッチングする方法が挙げられる。機械的方法としては、例えばボール研磨法、ブラシ研磨法、液体ホーニングによる研磨法、パフ研

められる。

封孔処理は、沸騰水処理、水蒸気処理、ケイ酸ソーダ処理、重クロム酸塩水溶液処理等が具体例として挙げられる。この他にアルミニウム板支持体に対して、水溶性高分子化合物や、フッ化ジルコン酸等の金属塩の水溶液による下引き処理を施すこともできる。

その他、一般に感光性平版印刷版材料にフィルム原稿を密着焼付する際、焼付を真空にして行うが、この真空密着性を改良する方法も本発明の感光性組成物を用いた感光性平版印刷版材料に適用することができる。真空密着性を改良する方法としては、感光層表面に機械的に凹凸を施す方法、感光層表面に固体粉末を散布させる方法、特開昭50-125805号公報に記載されているような感光層表面にマット層を設ける方法、及び特開昭55-12974号公報に記載されているような感光層表面に固体粉末を熱融着させる方法等が挙げられる。

本発明の感光性組成物を適用した感光性平版印刷版材料は、従来慣用のものと同じ方法で使用する

ることができる。例えば透明陽画フィルムを通して超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、タングステンランプ等の光源により露光し、あるいはレーザービームにより走査露光し、次いで現像液にて現像され、未露光部分のみが支持体表面に残り、ポジ・ポジ型レリーフ像ができる。

本発明に用いられる現像液としては水系アルカリ現像液が好ましく、水系アルカリ現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、第三リン酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム等のアルカリ金属塩の水溶液が挙げられる。アルカリ金属塩の濃度は0.05～20重量%の範囲で用いるのが好適であり、より好ましくは0.1～10重量%である。

又、該現像液中に必要に応じアニオン性界面活性剤、両性界面活性剤やアルコール等の有機溶媒を加えることができる。

有機溶剤としてはエチレングリコールモノフェ

ニルエーテル、ベンジルアルコール、n-プロピルアルコール等が有用である。有機溶剤の現像液組成物における含有量としては0.5～15重量%が好適であり、より好ましい範囲としては1～5重量%である。

〔実施例〕

以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

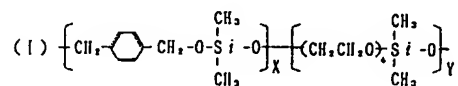
厚さ0.24mmのアルミニウム板に対して、研磨材と水の懸濁液を用い、回転ナイロンブラシにより粗面化処理を施し、水洗した後、5%苛性ソーダ水溶液中でアルカリエッチングした。水洗後、20%硝酸水溶液中に室温で浸漬してデスマットを行った。次に硫酸溶液中で陽極酸化処理を行った。陽極酸化皮膜量を前述の方法で測定したところ、27mg/dm²であった。次に90℃の熱水溶液に浸漬し封孔処理を行った。

続いて、かかるアルミニウム支持体下記に組成の感光性塗布液を回転塗布機を用いて塗布し、

90℃で4分間乾燥し、感光性平版印刷版材料を得た。

(感光性塗布液組成)

・p-キシリレングリコール、テトラエチレングリコールとジクロロジメチルシランとのシリルエーテル化合物(特開昭60-121446号公報に記載の下記一般式(1)で表される化合物)



重量平均分子量 $M_w = 14,000$

$X/Y = 50/50$ (モル比) $1.98g$

・フェノールとm-クレゾールとp-クレゾールとホルムアルデヒドとの共重合樹脂(フェノール、m-クレゾール及びp-クレゾールの各々のモル比が2.0:4.8:3.2、重量平均分子量 $M_w = 8,000$ 、分散度 $M_w/M_n = 6.2$ 、 M_n :数平均分子量) $5.90g$

・ビクトリアビュアブルーBOH(保土谷化学社

製) $0.05g$

・2-トリクロロメチル-5-(β-(2-ベンゾフリル)ビニル)-1,3,4-オキサジアゾール(特開昭60-138539号公報に記載の例示化合物(1)) $0.27g$

・エチルセロソルブ $100ml$

乾燥後の塗布重量は約23mg/dm²であった。

前記のシリルエーテル化合物及びフェノール・m-クレゾール・p-クレゾール共重合樹脂の分子重及び分散度はGPC(ゲルパーミネーションクロマトグラフィー)を用いて測定した。GPC測定条件は以下の通りである。

装置:日立製作所社製635型、分離カラム:昭和電工社製Shodex A802、A803及びA804の3本を直列に接続、温度:室温、溶媒:テトラヒドロフラン、流速:1.5ml/min、ポリスチレンを標準として検量線を作製した。

かくして得られた感光性平版印刷版材料上に感度測定用ステップダブレット(イーストマン・コダック社製NO.2、濃度差0.15ずつで21段階

のグレースケール)を密着して、2 KWメタルハライドランプ(岩崎電気社製アイドルフィン2000)を光源として 8.0 mW/cm^2 の条件で、30秒間露光した。次にこの試料をDP-4(富士写真フィルム社製)を水で11倍に希釈した現像液で25℃にて45秒間現像したところ、非画像部は完全に除去されて平版印刷版を得た。感度を前記ステップタブレットにグレースケールで測定するとベタ段数(前記ステップタブレットのグレースケールにおいて、感光層が完全に残存している最低の段数)は15.5段を示した。

次に現像許容性を検討するために、そのアルカリ濃度が希釈された現像液、そしてそのアルカリ濃度が濃くなった現像液を各々用意し、前記30秒露光した試料を使って、現像能力が低下した現像液に対する現像性(アンダー現像性)及び現像能力が過剰になった現像液に対する現像性(オーバー現像性)を検討した。上記の現像性は、DP-4の希釈率を変化させ、25℃、45秒間現像し非画像部の溶解性及び画像部の侵食性により判定

した。

より希釈された現像液で非画像部の感光層が溶解される程、アンダー現像性は良いことになり、又、よりアルカリ濃度の濃い現像液で画像部の侵食が少ない程、オーバー現像性は良いことになる。現像許容性が良いとは、アンダー現像性、オーバー現像性がともによいことを意味する。

次に耐処理薬品性を検討するために、印刷中に非画像部に発生する地汚れを除去する洗浄液として用いられるウルトラプレートクリーナー(A、B、C、ケミカル社製)に対する耐久性を調べた。

前記グレースケールの階段上に濃度差を持つ画像が形成された印刷版をウルトラプレートクリーナー原液に室温で所定時間浸漬の後、水洗し、浸漬前の画像部と比較することにより、画像部の処理薬品に対する侵食度を判定した。その結果、前記印刷版は画像部が侵食されにくく良好な耐処理薬品性を示した。

比較例1

実施例1と同じアルミニウム板の支持体に以下の感光性塗布液を同様にして、塗布乾燥し、ポジ型感光性平版印刷版材料を得た。

(感光性塗布液組成)

- ・ シリルエーテル化合物(実施例1で使用したもの) 1.98g
- ・ α -クレゾール・ホルムアルデヒドノボラック樹脂(重量平均分子量 $M_v=8,000$ 、分散度 $M_w/M_n=5.2$) 5.90g
- ・ ビクトリアビュアブルーBOH(保土谷化学社製) 0.05g
- ・ 2-トリクロロメチル-5-(β -(2-ベンゾフリル)ビニル)-1,3,4-オキサジアゾール 0.27g
- ・ エチルセロソルブ 100mg

乾燥後の塗布重量は約 2.3 mg/dm^2 であった。

即ち、比較例1で作製したポジ型感光性平版印刷版材料は、実施例1で作製したポジ型感光性平版印刷版材料において、バインダーとして用いら

れているノボラック樹脂(フェノール・ α -クレゾール・ p -クレゾール・ホルムアルデヒドノボラック樹脂)の代りに他のノボラック樹脂(α -クレゾール・ホルムアルデヒドノボラック樹脂)を用いた以外はすべて同じ処方で同様に作製したものである。従って実施例1のポジ型感光性平版印刷版材料と比較例1のポジ型感光性平版印刷版材料の違いは、バインダーとして用いたノボラック樹脂中に含まれるフェノール成分が3種類の異なるフェノール成分を含むか、1種類のフェノール成分だけを含むかの違いである。

次に、この感光性平版印刷版材料を用いて、実施例1と同様に感度、現像許容性、耐処理薬品性を検討した。その結果を表1に示す。

比較例2

実施例1の感光性塗布液における、フェノール・ α -クレゾール・ p -クレゾール・ホルムアルデヒド・ノボラック樹脂の代りに以下の化合物を用いたほかは実施例1と同様にして感光性平版印刷版を得た。

・*m*-クレゾール・*p*-クレゾール・ホルムアルデヒド・ノボラック樹脂(*m*-クレゾール及び*p*-クレゾールの各々のモル比6:4、重量平均分子量 $M_w=8,000$ 、分散度 $M_w/M_n=5.6$)乾燥後の塗布重量は約 23 mg/dm^2 であった。

次に、この感光性平版印刷版を用いて、実施例1同様にして感度、現像許容性、耐処理薬品性を検討した。その結果を表1に示す。

比較例3

実施例1の感光性塗布液におけるシリルエーテル化合物の代りに、以下の化合物を用いた他は実施例1と同様にして感光性平版印刷版材料を得た。

・*o*-ナフトキノノン-(1,2)-ジアジド-2,5-スルホン酸クロライドとピロガロール・アセトン樹脂とのエステル化合物(重量平均分子量 $M_w=1,700$ 、縮合率40モル%)

乾燥後の塗布重量は約 21 mg/dm^2 であった。

次に、この感光性平版印刷版材料を用いて、実施例1と同様にして感度、現像許容性、耐処理薬品性を検討した。その結果を表1に示す。

ヒド・ノボラック樹脂(比較例2で使用のもの)

乾燥後の塗布重量は約 23 mg/dm^2 であった。

即ち、比較例3、比較例4、比較例5の関係は実施例1、比較例1、比較例2の関係と同じである。

次に、この感光性平版印刷版を用いて、実施例1と同様にして感度、現像許容性、耐処理薬品性を検討した。その結果を表1に示す。

以上、実施例1及び比較例1~5について行った感度、現像許容性、耐処理薬品性の測定結果をまとめると表1のようになる。

比較例4

比較例3の感光性塗布液における、フェノール・*m*-クレゾール・*p*-クレゾール・ホルムアルデヒド・ノボラック樹脂の代りに、以下の化合物を用いた他は比較例3と同様にして感光性平版印刷版材料を得た。

・*m*-クレゾール・ホルムアルデヒド・ノボラック樹脂

(比較例1で使用のもの)

乾燥後の塗布重量は約 23 mg/dm^2 であった。

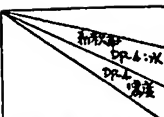
次に、この感光性平版印刷版材料を用いて、実施例1と同様にして感度、現像許容性、耐処理薬品性を検討した。その結果を表1に示す。

比較例5

比較例3の感光性塗布液におけるフェノール・*m*-クレゾール・*p*-クレゾール・ホルムアルデヒド・ノボラック樹脂の代りに以下の化合物を用いたほかは比較例3と同様にして感光性平版印刷版を得た。

・*m*-クレゾール・*p*-クレゾール・ホルムアルデ

表

	現 像 許 容 性 (ベタ段数)										耐 処 理 性	
	1:3	1:4	1:5	1:6	1:8	1:10	1:12	1:15	1:20	1:25	薬 品 性	
	5.0%	20.0%	16.7%	14.3%	11.1%	9.1%	7.7%	6.3%	4.8%	3.8%	10分	15分
実 施 例 1 (本 発 明)	-	16.5	16.0	16.0	15.5	15.5	15.5	15.0	15.0	15.0	○	○
比 較 例 1	-	-	-	-	-	-	15.5	15.5	15.0	/	×	×
比 較 例 2	-	-	-	15.5	15.5	15.0	15.0	15.0	15.0	/	△	×
比 較 例 3	-	-	13.0	12.5	11.0	10.0	9.0	9.0	/	/	○	○
比 較 例 4	-	-	13.5	12.5	12.5	11.0	10.5	10.0	/	/	○	○
比 較 例 5	-	13.0	12.0	11.0	10.5	10.5	10.0	/	/	/	○	○

- : 現像不良(画像部侵食)
/ : 現像不良(非画像部地汚れ)

○ : 画像部の侵食がほとんど認められない
△ : 画像部の侵食が少し認められる
× : 画像部の侵食が著しく認められる

以上の実施例及び比較例の結果から、以下のことが明らかである。すなわち、実施例1と比較例1及び2の比較から、酸分解型化合物と共に用いるノボラック樹脂が3種類の異なるフェノール類を含有する場合は非常に高い感光度を有しながら、かつ非常に広い現像許容性を有した耐処理薬品性にも優れた感光性樹脂組成物を得ることができる。しかしながら酸分解型化合物と共に用いるノボラック樹脂が1種類あるいは2種類のフェノール類のみを含有する場合は、現像許容性及び耐処理薬品性は極端に悪くなる。また更に比較例3、比較例4及び比較例5の結果より、活性光線の照射により酸を発生する化合物及び酸分解型化合物の代りに、従来から一般に用いられているポジ型感光材料であるオルトキノンジアジド系の化合物を用いた場合、現像許容性及び耐処理薬品性は、ノボラック樹脂の種類によりほとんど影響を受けないことがわかる。

実施例2

実施例1で作製したアルミニウム支持体に下記の組成の感光性塗布液を実施例1と同様にして塗布乾燥して、感光性平版印刷版材料を得た。

(感光性塗布液組成)

- ・シリルエーテル化合物(実施例1で使用したもの) 1.98g
- ・フェノール・*m*-クレゾール・*p*-クレゾール・ホルムアルデヒドノボラック樹脂(実施例1で使用したもの) 5.90g
- ・ビクトリアビュアブルーBOH(保土谷化学社製) 0.05g
- ・2-トリクロロメチル-5-[(β-(2-ベンゾフリル)ビニル)-1,3,4-オキサジアゾール] 0.17g
- ・1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホニルクロリド 0.1g
- ・エチルセロソルブ 100ml

乾燥後の塗布重量は約23mg/dm²であった。

即ち、実施例2で作製したポジ型感光性平版印

刷版材料は、実施例1で作製したポジ型感光性平版印刷版材料において光酸発生剤として用いられている、2-トリクロロメチル-5-〔β-(2-ベンゾフリル)ビニル〕-1,3,4-オキサジアゾールの一部を1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホニルクロリドに置きかえたものである。

次に、この感光性平版印刷版材料を用いて、実施例1と同様に感度、現像許容性、耐処理薬品性を検討した結果、ほぼ実施例1と同様の結果が得られた。

さらに、露光後の露光部と未露光部の間の可視的コントラストを検討した結果、実施例1で用いた感光性平版印刷版材料は露光後約30分で可視的コントラストがほとんど消滅するにもかかわらず、実施例2で得られた感光性平版印刷版材料は露光後約1時間経過した後も、明瞭な可視的コントラストがあり、可視的コントラストの経時安定性のよいことがわかった。

(発明の効果)

本発明によれば、活性光線照射により酸を発生する化合物及び酸分解型の化合物からなるポジ型感光材料においてのみ、少なくとも3種類の異なるフェノール類を含有するノボラック樹脂を用いた場合に、高い露光度を有し、かつ現像時の現像許容性が広く、さらに耐処理薬品性の優れた感光性組成物が得られるという効果を有する。

特許出願人 小西六写真工業株式会社(ほか1名)
代理人 弁理士 坂口 信昭(ほか1名)

第1頁の続き

⑦発明者 前田 佳宏 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑧発明者 浦野 年 由 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内